



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-329524

(P 2 0 0 2 - 3 2 9 5 2 4 A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|------------|
| H01M 10/36 | | H01M 10/36 | A 5G301 |
| H01B 1/06 | | H01B 1/06 | A 5H029 |

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全9頁)

| | | | |
|--------------|-----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2002-33336 (P 2002-33336) | (71) 出願人 | 000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 |
| (22) 出願日 | 平成14年2月12日 (2002. 2. 12) | (72) 発明者 | 久貝 裕一 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2001-53614 (P2001-53614) | (72) 発明者 | 太田 進啓 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内 |
| (32) 優先日 | 平成13年2月28日 (2001. 2. 28) | (74) 代理人 | 100100147 弁理士 山野 宏 (外1名) |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機固体電解質およびリチウム電池部材

(57) 【要約】

【課題】 リチウム金属と接触させても硫化ケイ素との反応が抑制される硫化物系の無機固体電解質とその形成方法、リチウム電池部材並びにリチウム2次電池を提供する。

【解決手段】 Liを25原子%以上60原子%以下含み、残部が実質的にPおよびSで構成されて、Siを含有していない無機固体電解質とする。特に、分析室を 1.33×10^{-9} hPa以下の超高真空中に保持できるXPSによる分析で、リチウム含有材料と無機固体電解質との境界において、酸素量が無機固体電解質からリチウム含有材料に向かって漸次的に変化し、リチウム含有材料の表面に存在した酸素含有層がほぼ除去されていることが望ましい。このような電解質は、基材表面に不活性ガスイオンを照射して基材表面をエッチングする工程の少なくとも一部に無機固体電解質膜の形成工程を重複させることで実現できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Li、P および S で実質的に構成されて、Si を含有していないことを特徴とする無機固体電解質。

【請求項 2】 Li を 20 原子 % 以上 60 原子 % 以下含み、残部が実質的に P および S で構成されることを特徴とする請求項 1 に記載の無機固体電解質。

【請求項 3】 前記無機固体電解質が硫化リチウム (Li₂S) と硫化リン (P₂S₅) の化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の無機固体電解質。

【請求項 4】 リチウム (Li) の組成比を X とし、リン (P) の組成比を Y としたとき、X/Y が 1.0 以上で 19 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の無機固体電解質。

【請求項 5】 前記無機固体電解質が、さらに酸素および窒素の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の無機固体電解質。

【請求項 6】 前記無機固体電解質が、Li₃PO₄、Li₂S₂O₄、Li₂O、P₂O₅ のうち、1 つ以上を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の無機固体電解質。

【請求項 7】 前記無機固体電解質の厚さが 0.01 μm 以上 10 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の無機固体電解質。

【請求項 8】 前記無機固体電解質が非晶質であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の無機固体電解質。

【請求項 9】 リチウム金属またはリチウム合金の表面に請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の無機固体電解質が形成されたことを特徴とするリチウム電池部材。

【請求項 10】 分析室を 1.33×10^{-9} hPa 以下の超高真空に保持できる XPS による分析で、リチウム金属またはリチウム合金と無機固体電解質との境界で、酸素量が無機固体電解質からリチウム金属またはリチウム合金に向かって漸次的に変化していることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム電池部材。

【請求項 11】 リチウム金属またはリチウム合金の表面と無機固体電解質との間に窒化物層が介在されていることを特徴とする請求項 10 に記載のリチウム電池部材。

【請求項 12】 負極が請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載の電池部材であることを特徴とするリチウム 2 次電池。

【請求項 13】 基材上に無機固体電解質薄膜を形成する無機固体電解質の形成方法であって、
基材温度を 40℃ 以上 180℃ 以下に加熱しながら、Li、P および S で実質的に構成されて、Si を含有していない無機固体電解質薄膜を形成することを特徴とする無機固体電解質の形成方法。

【請求項 14】 基材上に無機固体電解質薄膜を形成する無機固体電解質の形成方法であって、
40℃ 未満の基材温度で Li、P および S で実質的に構成されて、Si を含有していない無機固体電解質薄膜を形成した後、薄膜の形成された基材を 40℃ 以上 180℃ 以下に加熱

すること特徴とする無機固体電解質の形成方法。

【請求項 15】 Li を 20 原子 % 以上 60 原子 % 以下含み、残部が実質的に P および S で構成されることを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載の無機電解質の形成方法。

【請求項 16】 無機固体電解質薄膜は、スパッタリング法、真空蒸着法、レーザーアブレーション法、イオンプレーティング法のいずれかにより形成することを特徴とする請求項 13 ~ 15 のいずれかに記載の無機固体電解質の形成方法。

【請求項 17】 基材表面に不活性ガスイオンを照射して基材表面をエッチングする工程と、
前記エッチング工程と少なくとも一部が重複して行われる無機固体電解質膜の形成工程とを具えることを特徴とする無機固体電解質の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、無機固体電解質とその形成方法に関するものである。また、この無機固体電解質を用いたリチウム電池部材およびリチウム 2 次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機電解液を使用したリチウム 2 次電池の実用化が進展している。その特徴とするところは、他の電池と比較して、単位体積あるいは単位重量当りのエネルギー出力が高いことであり、移動体通信、ノートパソコンや電気自動車用電源として、実用化開発が進められている。

【0003】 リチウム 2 次電池の性能を向上させるため、負極としてリチウム金属を使用しようとする試みがあるが、充放電時に樹枝状のリチウム金属の成長が負極上に起こり、正極との内部短絡を引き起こし、最終的には爆発に至る危険性を有している。この危険性を抑える手法として、特開 2000-340257 号公報に記載されているように、リチウム金属上に硫化物系の無機固体電解質薄膜を形成することが検討されている。

【0004】 また、リチウム電池などに用いる固体電解質として、「Solid State Ionics 5 (1981) 663-666」、
「電気化学 65, No. 11 (1997) 914-919」、特開 2001-25058 0 号公報、「J. Am. Chem. Soc., 84 [2] 477-79 (2001)」、特公平 5-48582 号公報、特開平 4-231346 号公報、「第 26 回固体イオニクス討論会講演要旨集 (2000) 174-175」、US 6,025,094 号公報、US 5,314,765 号公報に記載の技術が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、硫化ケイ素を含む硫化物系の無機固体電解質薄膜をリチウム金属と接触させると、リチウム金属により硫化ケイ素 (SiS₂) のケイ素が還元され、無機固体電解質が室温においても経時的に変質することが判明した。

【0006】 一般に、リチウム金属上には酸化物などの

イオン伝導度の低い層が形成されており、この酸化物層が存在している場合、前記のリチウム金属と硫化ケイ素の反応は抑制される傾向にある。しかし、電池性能を改善するために酸化物層を除去すると、リチウム金属と硫化ケイ素の反応に伴う無機固体電解質の経時的変質が顕在化することがわかった。

【0007】そこで、本発明の主目的は、リチウム金属と接触させても硫化ケイ素との反応が抑制される硫化物系の無機固体電解質とその形成方法、この無機固体電解質を用いた電池部材ならびにリチウム2次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウム金属と硫化ケイ素 (SiS_2) が室温において反応し、無機固体電解質の劣化が生じるとの知見に基づくもので、無機固体電解質中にSiを含有させないことで上記の目的を達成する。

【0009】＜無機固体電解質＞すなわち、本発明無機固体電解質は、Li、PおよびSで実質的に構成されて、Siを含有していないことを特徴とする。特に、Liを20原子%以上60原子%以下含み、残部が実質的にPおよびSで構成されて、Siを含有していないことが好ましい。より好ましくは、Liを25原子%以上60原子%以下含み残部が実質的にPおよびSで構成されて、Siを含有していないことである。本発明において実質的とは、有意的に含有させる元素以外に不可避的不純物を含有するものとする。

【0010】Siは無機固体電解質のガラス質組成物の主骨格に含まれないようにすることが望ましい。従来より、硫化物系の無機固体電解質薄膜にはSiが含有されることが当然視されていたが、このSiが無機固体電解質の性能に悪影響を及ぼすことは知られておらず、何らの対策もされていなかった。そこで、本発明ではSiを含まないことでリチウム金属と硫化ケイ素の反応に伴う無機固体電解質の経時的変質を抑制する。なお、Siを含まないとは、Siの含有量が1原子%未満であることとする。

【0011】ケイ素を含まないリチウム-リン-イオウ系の無機固体電解質は、以下の理由により、他の硫化物無機固体電解質、特にケイ素を含む硫化物無機固体電解質に比べて優れている。

【0012】1. イオン伝導度が高い。

2. リチウム金属表面に接触させても、ケイ素を含む硫化物無機固体電解質のように、リチウム金属との反応をおこさない。

3. 非水の有機電解液を使ったりリチウム2次電池において、リチウム金属上に無機固体電解質を形成して負極としたときに、次の特性を有する。

- ・デンドライト成長の抑制効果が優れている。
- ・電解液に対する化学安定性が優れている。
- ・充放電サイクルにおけるモフォロジー変化に対し、機械的強度が強い。

4. SiS_2 は高価であるが、硫化リン (P_2S_5) は、比較的価格も安く、入手しやすいため、工業生産用に適している。

【0013】この無機電解質層中のリチウム元素含有量は、20原子%以上で60原子%以下とする。20原子%未満ではイオン伝導度が低くなり、高抵抗化する。また、無機固体電解質層とリチウム金属層との密着性が低下する。一方、60原子%を超えると、無機固体電解質層とリチウム金属層との密着性は向上するが、無機固体電解質層が多結晶化および多孔質化して、緻密な無機固体電解質の連続膜の形成が困難になる。その上、電子伝導性が発現し、電池を構成した際に内部短絡を引き起こし、電池性能を低下させる。従って、電解質層は非晶質体であることが好ましい。本発明において非晶質とは、実質的に非晶質(ガラス)で形成されており、X線回折でハローパターンとなる場合はもちろん、ハローパターンに加えて出発原料や生成物などによるわずかなピークがみられる場合(一部に出発原料や生成物の結晶粒が析出している場合)や、基材(薄膜形成時)のピークがみられる場合を含むものとする。

【0014】リン元素含有量は3原子%以上20原子%以下が好ましい。また、イオウ元素含有量は30原子%以上60原子%以下が好ましい。リンやイオウの含有量が少ないと欠陥が発生しやすくなる。また、リンやイオウが多いと、固体電解質中に不純物としてのリン単体やイオウ単体が増える。

【0015】本発明無機固体電解質に含有される具体的化合物としては、硫化リチウム (Li_2S) と硫化リン (P_2S_5) の化合物が好適である。特に、リチウム (Li) の組成比をXとし、リン (P) の組成比をYとしたとき、X/Yが1.0以上19以下であることが好ましい。

【0016】さらに、この無機固体電解質には酸素および窒素の少なくとも一方が含有されていても良い。5原子%程度以下の微量な酸素または窒素の含有により、さらに高いリチウムイオン伝導性を発揮することが可能となる。これは、微量な酸素原子または窒素原子が含有されることにより、形成される非晶質骨格の隙間を広げる効果がもたらされ、リチウムイオンが移動する妨げを軽減しているためと推定される。

【0017】酸素を含む化合物としては、 Li_3PO_4 、 Li_2SO_4 、 Li_2O 、 P_2O_5 などが挙げられる。窒素を含む化合物としては、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{N}_2$ 、 $(0 < x < 4)$ などが挙げられる。

【0018】このような無機固体電解質は、薄膜にすることが望ましい。薄膜の厚さは0.01 μm 以上10 μm 以下が望ましく、より好ましくは0.05 μm 以上1 μm 以下である。これは、薄すぎるとピンホール等の欠陥が増え、厚すぎるとプロセス時間が長くなり製造コストが増えるためである。

【0019】＜リチウム電池部材＞上記の無機固体電解質は、電池部材として利用できるよう、リチウム金属ま

たはリチウム合金（リチウム含有材料）の表面に形成することが望ましい。リチウム合金の具体例としては、Li と In、Ti、Zn、Bi または Sn 等との合金が挙げられる。

【0020】このリチウム含有材料の表面に、リチウムと合金または金属間化合物を形成する金属、たとえば Al、In、Bi、Zn、Pb などの金属薄膜を形成しても良い。この金属薄膜とリチウム含有材料とからなる負極を用いることで、充放電時のリチウム金属の移動が円滑になり、リチウム金属の利用厚みが増加する。また、充放電時の負極の変形が均一になり、電解質層への歪を低減で

【0021】上記のリチウム含有材料は、電解質層を形成するときに何らの前処理を行わずにそのまま使用しても良い。ただし、一般的にリチウム金属の表面には、酸化物層（ Li_2O など）、炭酸化物層（ Li_2CO_3 ）、水酸化物層（ LiOH ）などが、薄く形成されていることが多い。これらのリチウムイオン伝導度は低いため、除去することが望ましい。酸化物層などの除去は、アルゴンイオンビームなどの不活性ガスイオンを照射することで行うことができる。その際に用いるアルゴンガスは、極力純度の

【0022】これにより、無機固体電解質薄膜を直接リチウム含有材料上に形成し、リチウム含有材料と無機固体電解質層とのインピーダンスをより低減することができる。

【0023】特に、基材表面に不活性ガスイオンを照射して基材表面をエッチングする工程と無機固体電解質膜の形成工程とを重複して行うことが望ましい。このような成膜により、分析室を $1.33 \times 10^{-3} \text{ hPa}$ ($1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$) 以下の超高真空中に保持できるXPSによる分析でも、リチウム含有材料と無機固体電解質との境界で、酸素量が無機固体電解質からリチウム含有材料に向かって漸次的に変化し、リチウム含有材料の表面に存在する酸化物層がほぼ除去されたリチウム電池部材を得ることができる。分析室を $1.33 \times 10^{-3} \text{ hPa}$ ($1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$) 以下の超高真空中に保持できるXPS (X-ray Photo-electronic Spectroscopy: X線光電子分光法分析装置) としては、ファイ社製5400型が挙げられる。

【0024】従来、到達真空度が $1.3 \times 10^{-1} \text{ hPa}$ ($1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$) 程度の通常の真空装置を用いた電解質膜の形成では、エッチング工程を行った後に電解質薄膜の形成工程を行うと、リチウム含有材料と無機固体電解質との間に酸素含有層（酸化物層、炭酸化物層、水酸化物層など）が形成され易い。本発明では、エッチング工程と電解質薄膜の形成工程を重複させて行うことで、通常の真空装置でもほぼ酸素含有層を排除して成膜することができる。

【0025】エッチング工程と電解質薄膜の形成工程とは、完全に重複しても良いが、エッチング工程の終了側

と電解質薄膜形成工程の開始側とを部分的に重複させることが好ましい。エッチング工程により基材表面部の酸素含有層をほぼ除去し、基材表面のエッチングに続いて酸素含有層が形成できない状態において電解質薄膜の形成を開始する。その際、電解質薄膜は不活性ガスイオンにより若干除去されながら成膜されていくことになる。

【0026】エッチング工程を単独で行う時間は、基材表面部の酸素含有層をほぼ除去できる程度とすれば良い。また、エッチング工程と電解質薄膜形成工程とを重複させる時間は基材表面が電解質薄膜材料に覆われる程度とすれば良い。

【0027】一方、酸素含有層をほぼ除去した後、窒化リチウム (Li_3N) などの窒化物層を形成してから電解質薄膜を形成しても良い。 Li_3N はイオン伝導度が室温で $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であり、リチウム金属と無機固体電解質薄膜の中間に存在しても、流すことのできる電流密度の低下にはつながらない。また、窒化物層が存在することにより、酸化物層などの生成抑制も期待できる。

【0028】窒化物層の形成はアルゴンと窒素の混合イオンビーム処理などによりおこなうことができる。窒化物層はリチウム含有材料のごく表面のみに形成されていれば十分であり、窒化されていない部分が点在しないように1nm以上の厚みが好ましい。ただし、窒化物層は厚すぎると多結晶化によるイオン伝導度の低下、電解液との反応、耐電圧性の劣化等の問題が出てくる。従って、窒化物層の厚さは $0.1 \mu\text{m}$ (100nm) 以下にすることが望ましく、より好ましくは10nm以下である。

【0029】＜リチウム2次電池＞以上のような電池部材は、リチウム2次電池の負極として利用することができる。例えば、正極と、多孔質のセパレータと、負極とを積層して非水の有機電解液を含浸し、この積層体を電池ケースに収納して封口することでリチウム2次電池を構成できる。より詳細に説明すると、まず負極集電体と負極を接合し、負極となるリチウム含有材料上に、有機電解液を含まない無機系の固体電解質薄膜を形成して、負極と電解質の接合体を作製する。さらに、正極集電体（例えば銅あるいはアルミ箔）上に、有機高分子を含有する正極材料を形成して正極とする。前記の接合体と正極とをセパレータを介在して合体し、リチウム二次電池を作製する。これにより、負極および正極と電解質層との接触抵抗を低減でき、良好な充放電特性を得ることが可能となる。このように積層したボタン型電池の他、負極、電解質層、正極を積層して巻くことによって円筒状にしたものでも良い。

【0030】正極と固体電解質層との間に配置されるセパレータの材質としては、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、有機電解液に不溶で安定したものをを用いる。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂などから形成された不織布や多孔質材が利用できる。その他、細孔を有する金属酸化物フィ

ルムなどでも良い。

【0031】＜無機固体電解質の形成方法＞本発明無機固体電解質の形成方法は、基材上に無機固体電解質薄膜を形成する無機固体電解質の形成方法であって、基材温度を40℃以上180℃以下に加熱しながらLi、PおよびSで実質的に構成されて、Siを含有していない無機固体電解質薄膜を形成することを特徴とする。或いは、40℃未満の基材温度で上記と同様の無機固体電解質薄膜を形成した後、薄膜の形成された基材を40℃以上180℃以下に加熱することを特徴とする。特に、Liを20原子%以上60原子%以下含み、残部が実質的にPおよびSで構成されることが好ましい。より好ましくは、Liを25原子%以上60原子%以下含み残部が実質的にPおよびSで構成されて、Siを含有していないことである。このように無機固体電解質薄膜を形成するときに基材を加熱するか、室温で形成した後、薄膜を加熱処理することにより、イオン伝導度の高い薄膜が得られる。リチウム含有材料の表面にSiを含む無機固体電解質を形成する場合、基材を加熱しながら無機固体電解質を形成したり、無機固体電解質を形成後に加熱処理を行うと、LiとSiの反応が促進される。これに対し、本発明のようにリチウム含有材料の表面にSiを含まない無機固体電解質を形成する場合に上記のような加熱処理を行うと、イオン伝導度などの特性がよい無機固体電解質を形成することができて極めて有効である。また、基材を加熱しながら無機固体電解質薄膜を形成する場合、薄膜と基材との密着性がよくなるなどの効果も期待できる。

【0032】上記無機固体電解質薄膜の形成は、スパッタリング法、真空蒸着法、レーザーアブレーション法、イオンプレーティング法のいずれかにより行うことが好ましい。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

(実施例1)厚み10μmで100mm×50mmの銅箔上に、厚さが10μmのリチウム金属薄膜を真空蒸着法で形成し、その表面上に無機固体電解質薄膜を形成する。リチウム金属薄膜の代わりに、銅箔と同じサイズで厚さが30μmのリチウム金属箔を貼り合わせて、そのリチウム金属箔上に無機固体電解質薄膜を形成することもできる。

【0034】このリチウム金属箔膜を形成した基材を、真空成膜装置内に設置する。真空装置の到達真空度は 5.3×10^{-7} hPa (4×10^{-7} Torr) である。まず、圧力 2.7×10^{-4} hPa (2×10^{-4} Torr) となるようにアルゴンガス(純度99.9999%)を流し、イオンガンにより、15mA、500Vでイオンビームを試料表面に30秒照射する。さらに、このイオンビーム照射を中断せずにレーザーアブレーション法で無機固体電解質の成膜を開始する。すなわち、イオンビーム照射は連続して40秒間行っているが、後半の10秒間は無機固体電解質の成膜と重複して行っている。最初

の30秒はリチウム金属上の酸化物層や炭酸化物層などの除去のためである。

【0035】イオンビーム照射を中断し、間をおいてから成膜を開始すると、到達真空度が 1.3×10^{-7} hPa (1×10^{-7} Torr) 程度の一般的な真空装置では真空容器内に残存する酸素によりリチウム金属表面にごく薄い酸化物層が生成され易い。そのため、後半の10秒ではイオンビーム照射と成膜の同時に行い、酸化物層がほとんど形成されないようにしている。

【0036】イオンビーム停止後、成膜は継続し、3分以内にアルゴンガス圧力を 2.7×10^{-4} hPa (2×10^{-4} Torr)、温度を室温から140℃に上昇させた。この条件で無機固体電解質を厚さ0.5μmに形成した。成膜に使用したレーザーはKrFエキシマレーザーであり、レーザー共振周波数は5Hzとした。

【0037】今回示したイオンビーム照射条件(電流、時間、ガス圧力)は一例に過ぎず、リチウム金属表面に形成されている酸化物層や炭酸化物層などの厚さ・イオンガンと試料の距離などに合わせて、調整する必要がある。

【0038】なお、 1.33×10^{-7} hPa (1×10^{-7} Torr) 以下の超高真空に到達でき、かつ容器内部の酸素や水分の吸着が極めて微量の真空装置を使用すれば、イオンビーム照射後、間をおいて成膜を開始しても、リチウム金属表面に酸化物層などがほとんど存在しないように無機固体電解質膜を形成することができると考えられる。しかし、このような装置を作製するには極めて高度な技術が要求され、できても装置代が非常に高くなるため、上記に示した方法を採用した。

【0039】無機固体電解質は、Siを含む $63\text{Li}_2\text{S}-36.5\text{SiS}_2-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$ (数値はモル比) をターゲットとする試料Aと、Siを含まない $78\text{Li}_2\text{S}-21.5\text{P}_2\text{S}_5-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$ (数値はモル比) をターゲットとする試料Bの2種類を作製した。

【0040】成膜後取り出して試料を観察すると、Siを含む $63\text{Li}_2\text{S}-36.5\text{SiS}_2-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$ をターゲットとした試料Aの薄膜は真っ黒に変質していた。通常、良好な $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系薄膜は無色透明である。また、イオン伝導度は25℃で 1×10^{-4} S/cm以下であり、リチウム金属と直接

接触させることによりSiと反応して、劣化していることが判明した。このイオン伝導度は、膜面に垂直な方向の伝導度を直流測定法により測定した。

【0041】一方、 $78\text{Li}_2\text{S}-21.5\text{P}_2\text{S}_5-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$ をターゲットとした試料Bの薄膜は無色透明で、イオン伝導度を測定すると、25℃で 1.3×10^{-3} S/cmであった。イオン伝導度は、試料Aと同様に測定した。この試料BのLi組成比(原子%)はEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 分析の結果、41%であった。薄膜の組成(原子%)は上記EPMA、XPS、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析や不活性ガス融解赤外吸収法によるガス

分析などで測定する。また、試料Bと同じ成膜条件でガラス基板上に形成した薄膜をICPで分析してLiの組成比XとPの組成比Yとを求め、これから計算した比X/Yは3.6であった。このとき用いたICP分析装置は、セイコー電子社製SPS1200VR型である。X線回折では、基材からのピーク以外は極小さなピークのみであり試料Bが非晶質状態であることが確認された。

【0042】さらに、分析室を 1.33×10^{-8} hPa (1×10^{-6} Torr) 以下の超高真空中に保持できるXPS (X-ray Photo-electronic Spectroscopy: X線光電子分光法分析装置) を用いて無機固体電解質膜からリチウム金属薄膜における組成分析を行った。分析に用いた装置は、ファイ社製5400型である。その結果、無機固体電解質膜からリチウム金属薄膜との境界で、酸素量が無機固体電解質からリチウム金属薄膜に向かって漸次的に変化している(減少している)ことが確認された。また、無機固体電解質膜を形成する前にリチウム金属表面に存在する酸化物層がほぼ除去できていることが確認された。

【0043】リチウム金属薄膜上に $78\text{Li}_2\text{S}-21.5\text{P}_2\text{S}_5-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$ をターゲットとする無機固体電解質薄膜を形成した基材を負極として、セパレータ(多孔質ポリマーフィルム)、正極、有機電解液等からなるリチウム2次電池を作製した。以下に、電池の作製手順および電池評価結果を記す。

【0044】エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)の混合溶液を加熱し、ポリアクリロニトリル(PAN)を高濃度に溶解させたものを冷却して、 LiPF_6 が溶解しているEC、PCを多量に含有するPANを作製した。このPAN中に、活物質となる LiCoO_2 粒子、および電子伝導性を付与する炭素粒子を混合し、 $20\mu\text{m}$ 厚のアルミ箔(正極集電体)上に $300\mu\text{m}$ の厚みで塗布して正極とした。

【0045】固体電解質薄膜を形成した負極、セパレータ(多孔質ポリマーフィルム)、及び正極を、ステンレス製密封容器中に重ねて設置し、さらにエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶液に電解塩として1モル%の LiPF_6 を溶解させた有機電解液を滴下して、露点 -60°C 以下のアルゴンガス雰囲気下においてリチウム2次電池を作製した。

【0046】作製した電池の充放電特性を評価した。その結果、いずれの電池も充電電圧を4.2Vとして、100mA放電により、3.0Vまで電圧が低下するまでの容量は0.5Ah(アンペア時)であった。またエネルギー密度は、500Wh

(ワット時)/l(リットル)であった。

【0047】さらに同一の条件のサイクル充放電を行った。600回以上のサイクルで安定であり、600回のサイクル後でも、初期容量の50%以上は保っていた。

【0048】(実施例2)厚み $10\mu\text{m}$ で $100\text{mm} \times 50\text{mm}$ の銅箔上に、厚さが $10\mu\text{m}$ のリチウム金属薄膜を真空蒸着法で形成した。このリチウム金属薄膜上に、厚さが $0.5\mu\text{m}$ の無機固体電解質薄膜を形成した。銅箔にリチウム金属箔を貼り合わせても良いことは実施例1と同様である。

【0049】このリチウム金属薄膜を形成した基材を、真空装置内に設置し、まずイオンビーム処理を行った。圧力 2.7×10^{-4} hPa (2×10^{-6} Torr) のアルゴンと窒素の混合ガス(アルゴン75vol. %、窒素25vol. %)を流し、イオンガンにより、15mA、500Vでイオンビームを試料表面に照射した。混合ガスの窒素含有量は10vol. %以上50vol. %以下が望ましい。窒素の含有量が少ないと窒化効果が小さく、多いとイオンガンのフィラメントの劣化が著しいためである。形成された窒化物層の厚さは、XPSによる分析の結果、1nmであった。

【0050】ここでは、アルゴン-窒素混合ガスを用いて、酸化物層などのエッチングと窒化処理を同時に行ったが、アルゴンガスだけで酸化物層などのエッチング処理だけを行ったのち、窒化リチウムなどの窒化薄膜を気相法などにより形成することも可能である。また、イオンビーム照射の後半で窒化物層の成膜を開始させ、イオンビームによるエッチング処理と窒化物層の成膜とを同時進行させることも可能である。

【0051】そして、無機固体電解質薄膜を形成した。その形成条件を表1、表2に示す。なお、薄膜形成中に基材を加熱せずに室温にて成膜した場合、大気圧のArガス中で、表2に示した温度で15分間の加熱処理を行っている。得られた無機固体電解質薄膜のLiの組成比(原子%)並びに 25°C におけるイオン伝導度、Liの組成比XとPの組成比Yを求め、これから計算した比X/Y(表中ではLi/P比と示す)も求めた。Liの組成比は、EPMAの分析により、比X/YはICPの分析により求めた。ICP分析は、同じ成膜条件でガラス基板あるいはサファイア基板に成膜した薄膜を分析した。これらも併せて表1、2に示す。なお、No. 2-2とNo. 2-8を除いてPの組成比(原子%)は全て3原子%以上20原子%以下、Sの組成比(原子%)は30原子%以上60原子%以下の範囲内に入っていた。

【0052】

【表1】

| No | 成膜手法 | 無機固体電解質薄膜の原料 (モル比) | Li 組成比 (原子%) | Li/P 比 |
|------|-------------|--|-----------------|--------|
| 2-1 | 真空蒸着 | 78Li ₂ S-22P ₂ S ₅ | 40 | 3.5 |
| 2-2 | 真空蒸着 | 96.5Li ₂ S-3P ₂ S ₅ -0.5Li ₃ PO ₄ | 62 | 32 |
| 2-3 | 真空蒸着 | 94.5Li ₂ S-5P ₂ S ₅ -0.5Li ₃ PO ₄ | 60 | 19 |
| 2-4 | 真空蒸着 | 85Li ₂ S-14.5P ₂ S ₅ -0.5Li ₃ PO ₄ | 48 | 5.9 |
| 2-5 | 真空蒸着 | 78Li ₂ S-21.5P ₂ S ₅ -0.5Li ₃ PO ₄ | 41 | 3.6 |
| 2-6 | 真空蒸着 | 65Li ₂ S-34.5P ₂ S ₅ -0.5Li ₃ PO ₄ | 30 | 1.9 |
| 2-7 | 真空蒸着 | 60Li ₂ S-39.5P ₂ S ₅ -0.5Li ₃ PO ₄ | 27 | 1.5 |
| 2-8 | 真空蒸着 | 48.0Li ₂ S-51.5P ₂ S ₅ -0.5Li ₃ PO ₄ | 19 | 0.9 |
| 2-9 | 真空蒸着 | 78Li ₂ S-21.5P ₂ S ₅ -0.5Li ₂ SO ₄ | 41 | 3.6 |
| 2-10 | 真空蒸着 | 78Li ₂ S-21.5P ₂ S ₅ -0.5(Li ₂ O-P ₂ O ₅) | 41 | 3.6 |
| 2-11 | 真空蒸着 | 78Li ₂ S-21.5P ₂ S ₅ -0.5Li ₃ PO ₄ ・NO.1 | 41 | 3.6 |
| 2-12 | 真空蒸着 | 78Li ₂ S-21.5P ₂ S ₅ -0.5Li ₃ PO ₄ | 41 | 3.6 |
| 2-13 | 真空蒸着 | 78Li ₂ S-21.9P ₂ S ₅ -0.1Li ₃ PO ₄ | 40 | 3.6 |
| 2-14 | 真空蒸着 | 78Li ₂ S-21P ₂ S ₅ -1Li ₃ PO ₄ | 41 | 3.7 |
| 2-15 | 真空蒸着 | 75Li ₂ S-20P ₂ S ₅ -5Li ₃ PO ₄ | 43 | 3.8 |
| 2-16 | スパッタリング | 78Li ₂ S-21.5P ₂ S ₅ -0.5Li ₃ PO ₄ | 41 | 3.6 |
| 2-17 | レーザーアブレーション | 78Li ₂ S-21.5P ₂ S ₅ -0.5Li ₃ PO ₄ | 41 | 3.6 |
| 2-18 | イオンブレーティング | 78Li ₂ S-21.5P ₂ S ₅ -0.5Li ₃ PO ₄ | 41 | 3.6 |
| 2-19 | レーザーアブレーション | 75Li ₂ S-25P ₂ S ₅ | 38 | 3.0 |
| 2-20 | レーザーアブレーション | 75Li ₂ S-25P ₂ S ₅ | 38 | 3.0 |

【0053】

20 【表2】

| No | 成膜温度 ℃ | 成膜後熱処理温度 ℃ | イオン伝導度(25℃) S/cm | リチウム2次電池形成時の 充放電安定サイクル数 |
|------|-----------|---------------|----------------------|----------------------------|
| 2-1 | 140 | 熱処理なし | 1.3×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-2 | 140 | 熱処理なし | 1.0×10^{-3} | 450 |
| 2-3 | 140 | 熱処理なし | 1.3×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-4 | 140 | 熱処理なし | 1.5×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-5 | 140 | 熱処理なし | 1.5×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-6 | 140 | 熱処理なし | 1.5×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-7 | 140 | 熱処理なし | 1.3×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-8 | 140 | 熱処理なし | 1.0×10^{-3} | 480 |
| 2-9 | 140 | 熱処理なし | 1.5×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-10 | 140 | 熱処理なし | 1.5×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-11 | 140 | 熱処理なし | 1.5×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-12 | 室温(25℃) | 150 | 1.5×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-13 | 140 | 熱処理なし | 1.4×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-14 | 140 | 熱処理なし | 1.5×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-15 | 140 | 熱処理なし | 1.4×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-16 | 130 | 熱処理なし | 1.5×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-17 | 130 | 熱処理なし | 1.5×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-18 | 室温(25℃) | 150 | 1.5×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-19 | 170 | 熱処理なし | 1.5×10^{-3} | 600 以上 |
| 2-20 | 室温(25℃) | 170 | 1.4×10^{-3} | 600 以上 |

【0054】このリチウム金属薄膜上に無機固体電解質薄膜を形成した基材を負極として、セパレータ（多孔質ポリマーフィルム）、正極、有機電解液等からなるリチウム2次電池を実施例1と同様な方法で作製した。

【0055】作製した電池の充放電特性を評価した結果、いずれの電池も充電電圧を4.2Vとして、100mA放電により、3.0Vまで電圧が低下するまでの容量は0.5Ah（アンペア時）であった。また、エネルギー密度は、450～550Wh（ワット時）/l（リットル）であった。

【0056】さらに同一の条件のサイクル充放電を行っ

た。Li量が多いNo.2-2およびLi量が少ないNo.2-8を除き、600回以上のサイクル安定で、600回サイクル後でも、初期容量の50%を保っていた。

【0057】（実施例3）実施例2のNo.2-5と同様にリチウム金属上に固体電解質薄膜を作製し、さらにリチウム2次電池の作製評価を行った。この実施例では、窒化物層の厚さを変化させて評価を行った。その結果を表3に示す。

【0058】

【表3】

| No | 成膜手法 | 無機固体電解質薄膜の原料 (モル比) | イオン-Δ処理 | 窒化層 の厚さ | 成膜温度 ℃ | リチウム2次電池 形成時の充放電 安定サイクル数 |
|-----|------|--|-----------------------|------------|-----------|--------------------------------|
| 3-0 | 真空蒸着 | $78\text{Li}_2\text{S}-21.5\text{P}_2\text{S}_5-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$ | イオン-Δ処理なし | なし | 140 | 510 |
| 3-1 | 真空蒸着 | $78\text{Li}_2\text{S}-21.5\text{P}_2\text{S}_5-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$ | アルゴンイオン-Δ照射 | なし | 140 | 590 |
| 3-2 | 真空蒸着 | $78\text{Li}_2\text{S}-21.5\text{P}_2\text{S}_5-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$ | アルゴン75%-窒素25% イオン-Δ照射 | 1nm | 140 | 600以上 |
| 3-3 | 真空蒸着 | $78\text{Li}_2\text{S}-21.5\text{P}_2\text{S}_5-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$ | アルゴン75%-窒素25% イオン-Δ照射 | 5nm | 140 | 600以上 |
| 3-4 | 真空蒸着 | $78\text{Li}_2\text{S}-21.5\text{P}_2\text{S}_5-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$ | アルゴン75%-窒素25% イオン-Δ照射 | 10nm | 140 | 600以上 |
| 3-5 | 真空蒸着 | $78\text{Li}_2\text{S}-21.5\text{P}_2\text{S}_5-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$ | アルゴン75%-窒素25% イオン-Δ照射 | 50nm | 140 | 570 |
| 3-6 | 真空蒸着 | $78\text{Li}_2\text{S}-21.5\text{P}_2\text{S}_5-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$ | アルゴン75%-窒素25% イオン-Δ照射 | 100nm | 140 | 520 |
| 3-7 | 真空蒸着 | $78\text{Li}_2\text{S}-21.5\text{P}_2\text{S}_5-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$ | アルゴン75%-窒素25% イオン-Δ照射 | 200nm | 140 | 450 |

【0059】表3より明らかなように、窒化物層の厚さは1nm以上100nm以下が好ましく、より好ましくは1nm以上10nm以下である。

【0060】No.3-1は、実施例1においてアルゴンイオンビームで酸化物や炭酸化物層等を除去した後に、間において成膜した場合に相当する。

【0061】(実施例4)実施例2と同様のリチウム金属薄膜の上に無機固体電解質薄膜を作製し、さらにリチウム2次電池の作製評価を行った。本例では、実施例2で用いたアルゴン-窒素混合ガスの代わりに純度99.9999%のア

ルゴンガスを用いてエッチング処理を行い、エッチング後に固体電解質膜を形成し、窒化物層の形成は行わなかった。得られた無機固体電解質薄膜のLiの組成比(原子%)並びに25℃におけるイオン伝導度、Liの組成比XとPの組成比Yを求め、これから計算した比X/Yも求めた。表4、表5に形成条件、イオン伝導度、比X/Y(表中ではLi/P比)を示す。

【0062】

【表4】

| No | 成膜手法 | 無機固体電解質薄膜の原料 (モル比) | Li 組成比 (原子%) | Li/P 比 |
|-----|-------------|--|-----------------|--------|
| 4-1 | レーザーアブレーション | $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ | 38 | 3.0 |
| 4-2 | レーザーアブレーション | $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ | 37 | 2.9 |
| 4-3 | レーザーアブレーション | $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ | 33 | 2.5 |
| 4-4 | レーザーアブレーション | $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ | 34 | 2.6 |
| 4-5 | スパッタリング | $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ | 42 | 4.0 |
| 4-6 | イオンブレーティング | $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ | 41 | 3.9 |
| 4-7 | 真空蒸着 | $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ | 30 | 2.3 |

【0063】

【表5】

| No | 成膜温度 ℃ | 成膜後熱処理温度 ℃ | イオン伝導度(25℃) S/cm | リチウム2次電池形成時の 充放電安定サイクル数 |
|-----|-----------|---------------|----------------------|----------------------------|
| 4-1 | 160 | 熱処理なし | 3.0×10^{-4} | 500以上 |
| 4-2 | 室温(25℃) | 160 | 2.5×10^{-4} | 500以上 |
| 4-3 | 170 | 熱処理なし | 3.5×10^{-4} | 500以上 |
| 4-4 | 室温(25℃) | 170 | 4.0×10^{-4} | 500以上 |
| 4-5 | 165 | 熱処理なし | 2.0×10^{-4} | 500以上 |
| 4-6 | 165 | 熱処理なし | 3.0×10^{-4} | 500以上 |
| 4-7 | 165 | 熱処理なし | 3.0×10^{-4} | 500以上 |

【0064】表5に示すようにいずれの試料も、 1×10^{-4} S/cm以上のイオン伝導度が得られていた。また、実施例1と同様のXPSを用いて無機固体電解質膜からリチウム金属薄膜における組成分析を行った。その結果、無機固体電解質膜からリチウム金属薄膜との境界で、酸素量が無機固体電解質からリチウム金属薄膜に向かって漸次的に変化していることが確認された。そして、無機固体電解質膜を形成する前にリチウム金属表面に存在する酸化物層がほぼ除去できていることが確認された。また、実施例2と同一の条件でサイクル放電を行った。その結果、表5に示すように500回以上のサイクルで安定であり、500回のサイクル後でも、初期容量の50%以上は保っている。

た。

【0065】

【発明の効果】以上説明したように、本発明無機固体電解質によれば、Siを含有させないことにより、リチウム金属と硫化ケイ素の反応による電解質膜の劣化を抑制することができる。特に、リチウム含有金属上に直接電解質膜を形成し、リチウム含有金属と電解質膜との間でリチウム含有金属表面に存在していた酸素含有層をほぼ完全に除去することで、電解質膜とリチウム含有金属間の界面の抵抗を下げると共に、高いイオン伝導度を実現することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5G301 CA02 CA03 CA05 CA16 CA19
CD01
5H029 AJ03 AJ12 AK03 AL12 AM03
AM05 AM07 AM12 CJ02 CJ21
CJ24 CJ28 DJ18 HJ01 HJ02
HJ04



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002329524 A**(43) Date of publication of application: **15.11.02**

(51) Int. Cl.

H01M 10/36
H01B 1/06
(21) Application number: **2002033336**(22) Date of filing: **12.02.02**(30) Priority: **28.02.01 JP 2001053614**(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**(72) Inventor: **HISAGAI YUICHI**
OTA YUKIHIRO(54) **INORGANIC SOLID ELECTROLYTE AND LITHIUM BATTERY MEMBER**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sulfide inorganic solid electrolyte restrained from reacting with silicon sulfide even if it is brought into contact with lithium metal and to provide its formation method, a lithium battery member and a lithium secondary battery.

SOLUTION: This inorganic solid electrolyte contains 25-60 atom.% of Li, and its remaining part substantially comprises P and S and does not contain Si. In particular, it is desirable that an oxygen quantity is

gradually changed from the inorganic solid electrolyte toward a lithium containing material on the boundary between the lithium containing material and the inorganic solid electrolyte in an analysis by XPS capable of keeping an analysis chamber in ultra-high vacuum 21.33×10^{-9} hPa, and an oxygen containing layer having resided on the surface of the lithium containing material is generally removed. This kind of electrolyte can be realized by superposing a formation process for an inorganic solid electrolyte film on at least a part of a process for etching a base material surface by irradiating inert gas ions on the base material surface.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**